Ueber

# die Ortho-Derivate des Mono- und Dialkylanilins.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

**Moritz Dinesmann**
aus Dünaburg (Russland).

---

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0185

Seinen theueren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

# Inhaltsverzeichniss.


Seite

Einleitung . . . . . 9
Experimenteller Theil . . . . . 20
A. I. Monoäthyl-ortho-Toluidin . . . . . 20
Condensationsprodukt mit Formaldehyd . . . . . 20
a. Eigenschaften des Diäthyldiamidoditolylmethans . . . 26
b. Salze . . . . . 27
A. II. Diäthyl-ortho-Toluidin . . . . . 27
B. I. Monomethylorthonitranilin:
1. Darstellung und Eigenschaften . . . . . 30
2. Der Körper $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot CH_3J \cdot J_2$ . . . . . 31
B. II. Dimethylorthonitranilin:
1. Darstellung und Eigenschaften . . . . . 32
2. Salze . . . . . 33
C. I. Monoäthylorthoamidophenetol . . . . . 34
C. II. Diäthylorthoamidophenetol . . . . . 35
D. I. Monoäthylorthoamidobenzonitril . . . . . 35
1. Ortho-Nitrobenzonitril . . . . . 36
2. Ortho-Amidobenzonitril . . . . . 38
a. Ortho-Amidobenzamid . . . . . 41
b. Eigenschaften und Salze . . . . . 42
c. Acetylverbindung . . . . . 42
d. Anhang: Ueber das in der Literatur angegebene Ortho-Amidobenzonitril . . . . . 43
e. Darstellung und Eigenschaften des Monoäthylortho-amidobenzonitrils . . . . . 45
D. II. Diäthylorthoamidobenzonitril . . . . . 48
E. Dimethylorthochloranilin . . . . . 48
1. Ortho-Chlornitrobenzol . . . . . 48
2. Ortho-Chloranilin . . . . . 49
3. Darstellung und Eigenschaften des Mono- und Dimethyl-orthochloranilins . . . . . 49
Schlussbemerkungen . . . . . 51

# Einleitung.

Die Ortho-Substitutionsproducte des alkylirten Anilins sind verhältnissmässig wenig studirt worden. Der Grund dafür dürfte wohl in der schweren Zugänglichkeit und geringen Reactionsfähigkeit dieser Klasse von Verbindungen liegen. Eingehender werden — wegen ihrer nahen Beziehung zum Indigo — die alkylirten ortho-Amidobenzoesäuren (Alkylanthranilsäuren), die alkylirten ortho-Amidophenoläther (Alkylorthoanisidine) und die alkylirten ortho-Toluidine. Das ortho-Chlordimethylanilin ist erst in jüngster Zeit[1]) dargestellt worden, während über das ortho-Chlormonomethylanilin noch bis jetzt jede Angabe fehlt. Über das ortho-Cyananilin (ortho-Amidobenzonitril) finden wir in der Literatur[2]) eine ganz kurze Mittheilung. Indessen hat sich bei meinen Versuchen, es nach dem angegebenen Verfahren darzustellen, herausgestellt, dass das vermeintliche ortho-Amidobenzonitril aus einem Gemische von dem ortho-Amidobenzonitril und Anthranilsäureamid (also partiell verseiften ortho-Amidobenzonitrils) besteht.

Schliesslich möchte ich noch auf die ortho-Nitroalkylaniline hinweisen.

---

[1]) Berichte der D. Chem. Ges. 20,150 a.

[2]) Berichte der D. Chem. Ges. 10,1713,

Das ortho-Nitrodimethylanilin ist noch bis jetzt nicht beschrieben. Was das ortho-Nitromonoalkylanilin anbetrifft, so ist es vor einigen Jahren von Hempel[1]) zuerst dargestellt und in jüngster Zeit, als ich noch mit seiner Darstellung beschäftigt war, nochmals auf complicirterem Wege von Bamberger[2]) erhalten worden.

Der Charakter dieser ortho-Substitutionsproducte des Anilins ist insofern interessant, als es schon seit längerer Zeit bekannt ist[3]) und auch in neuerer Zeit[4]) bestätigt worden ist, dass sie überhaupt sehr wenig reactionsfähig sind und dass der farbstoffbildende Charakter des Anilins durch den Eintritt von substituirenden Gruppen in die ortho-Stellung zur Amidogruppe sehr abgeschwächt wird.

Wenden wir uns zunächst zu dem Verhalten der ortho-Substitutionsproducte des Anilins gegen Aldehyde.

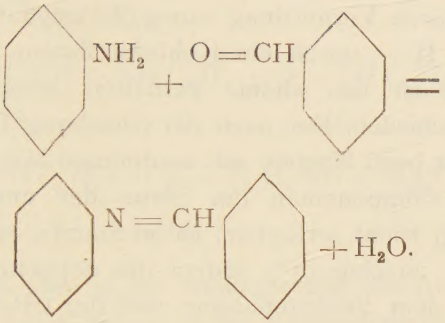
Die Condensationproducte der aromatischen Basen mit Aldehyden sind zumal wegen ihrer grossen Wichtigkeit für die Farbstoffindustrie vielfach untersucht worden. Die Feststellung der Constitutionsformeln der Condensationsproducte, worüber eine zeitlang lebhaft discutirt wurde, ist durch die klassischen Arbeiten von E. und O. Fischer[5]) in glänzender Weise erfolgt.

Wenn wir Anilin mit Benzaldehyd condensiren, so treten die Wasserstoffatome der sehr reactionsfähigen Amidogruppe in Reaction und es entsteht das Gerhardt-Laurent'sche Condensationsproduct nach der Gleichung:

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 41, 164.
[2]) Ber. d. D. Ch. G. 27, Heft 3.
[3]) B. 11, 2283.
[4]) B. 25, 1612 und B. 26, 307.
[5]) Annal. der Chem. 206, 83—158.

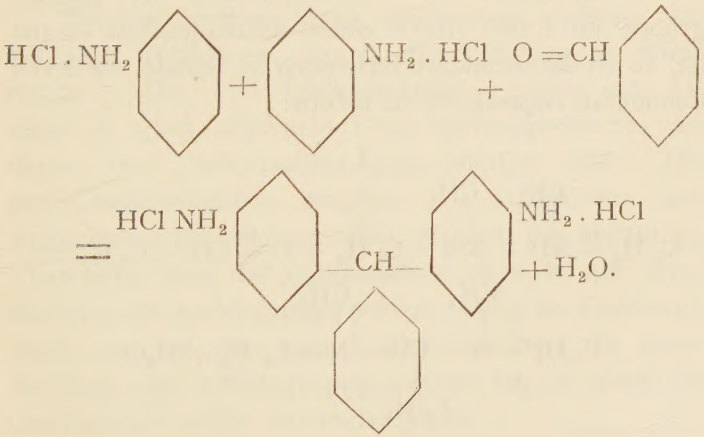
I.




(Diese Condensationsproducte werden auch als Schiff'sche Basen bezeichnet.[1])

Schützen wir aber die reactionsfähige Amidogruppe des Anilins durch Anlagerung von Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, so treten die Wasserstoffatome des Benzolkerns in Reaction, und zwar diejenigen, welche sich in para-Stellung zur Amidogruppe befinden, so dass ein Triphenylmethanderivat entsteht nach der Gleichung:

II.




[1]) B. 25, 2020.

Im Falle I findet eine Verknüpfung von Benzolkernen durch Vermittlung eines Stickstoffatoms statt, im Falle II — durch ein Kohlenstoffatom. Dem entsprechend ist das chem. Verhalten beider Körper ganz verschieden. Der nach der Gleichung I erhaltene Körper ist beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in seine Componenten (im Sinne der umgekehrten Gleichung) leicht zerlegbar; ist im Stande, ein Molekül Blausäure anzulagern [1]), indem die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoffatome und der CH-Gruppe in eine einfache übergeführt wird (zum Beispiel:

$$C_6H_5N = CHP_6H_5 + HCN = C_6H_5N(H)-CH(CN)D_6H_5)$$

und bildet schliesslich durch Oxydationsmittel keine Farbstoffe.

Der nach der Gleichung II entstehende Körper ist durch verdünnte Mineralsäuren nicht zerlegbar, bildet bei der Oxydation meist Farbstoffe und ist nicht im Stande, Blausäure zu addiren.

Wenn ferner ein Wasserstoffatom der Amidogruppe im Anilin durch einen Alkoholradical ersetzt ist, so ist die secundäre Base noch im Stande, zweierlei Condensationsproducte zu liefern:

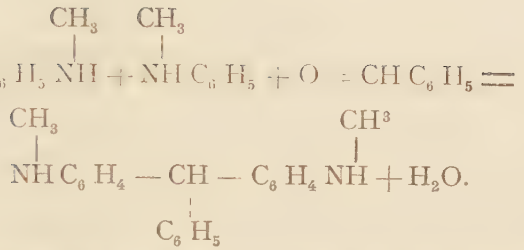
I.

$$C_6H_5-NH(CH_3) + NH(CH_3)-C_6H_5 + O = CH-C_6H_5 =$$

$$C_6H_5-N(CH_3)-CH(C_6H_5)-N(CH_3)-C_6H_5 + H_2O.$$

[1]) B. 25, 2020.

II.



Treten aber in die Amidogruppe des Anilins zwei Alkoholradicale ein, so ist die entstandene Base selbstverständlich nicht im Stande, einen Körper vom Tipus I, wohl aber einen solchen vom Tipus II zu bilden.

Es ist schon lange bekannt, dass die Condensationsfähigkeit der in der Amidogruppe substituirten Aniline weder durch die Natur der in die Amidogruppe eingetretenen Alkoholradicale noch durch die Natur des Aldehyds beeinflusst wird. So liefern stets Dimethyl-, Diäthyl-, Dibenzylanilin mit verschieden fetten und aromatischen Aldehyden Condensationsproducte.

Bei den im Benzolkern substituirten Anilinen, also bei den Toluidinen, liegen die Verhältnisse etwas anders. Die meta-Dialkyltoluidine geben mit Aldehyden ganz allgemein Condensationsproducte, die denen der Dialkylaniline ganz ähnlich sind. Die para-Dialkyltoluidine reagiren mit Aldehyden entweder schwierig oder gar nicht, was mit der bekannten Thatsache, dass die Condensation stets in die para-Stellung zur Amidogruppe erfolgt, völlig im Einklange steht, da bei den para-Dialkyltoluidinen die para-Stellung zur Amidogruppe besetzt ist, so dass die Condensation nicht stattfinden kann.

Ganz unaufgeklärt aber steht die Thatsache, dass

das Dimethylorthotoluidin nicht[1]) im Stande ist, sich mit Aldehyden zu condensiren und Farbstoffe zu liefern. Dagegen zeigt die ihm entsprechende secundäre Base — das Monomethylorthotoluidin — ein ganz normales Verhalten gegen Aldehyde, indem sie die entsprechenden Di- und Triphenylmethanderivate liefert. Dieses verschiedene auffallende Verhalten dieser secundären und tertiären Basen, das eine bemerkenswerthe Ausnahme in den bekannten Thatsachen ist, haben mich veranlasst, der chemischen Natur der ortho-Substitutionsproducte des alkylirten Anilins näher zu treten in der Hoffnung, einen allgemeinen Gesichtspunkt über die Natur dieser Verbindungen zu erlangen

Von diesem Gedanken ausgehend, lag die Frage nahe, ob die angedeuteten Verhältnisse nur dann stattfinden, wenn eine Methylgruppe sich in der ortho-Stellung zur Amidogruppe befindet oder dieselben auch dann erhalten werden, wenn sich statt der Methylgruppe eine andere, zum Beispiel Hydroxyl-, Chlor-, Nitro-, Cyangruppe befindet. Zu diesem Zwecke wurden ortho-Chlor-, ortho-Nitro, ortho-Aethoxy- und ortho-Cyanalkylanilin in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Besonders bemerkenswerth hat sich das Verhalten dieser Verbindungen gegen Diazoverbindungen gezeigt. Bekanntlich geben die meta-Derivate des Mono- und Dialkylanilins mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe. Die Diazogruppe tritt dabei stets in die para-Stellung zur Amidogruppe ein und, wenn letztere besetzt ist, nimmt die Diazogruppe die ortho-Stellung ein. Dem entsprechend reagiren die para-Substitutionsproducte des alkylirten Anilins mit Diazoverbindungen entweder gar nicht, da die para-Stellung zur

[1]) B 25, 1611.

Amidogruppe besetzt ist, oder schwierig, wobei die Diazogruppe die ortho-Stellung einnimmt. Richten wir unser Augenmerk auf das Verhalten der ortho-Substitutionsproducte des alkylirten Anilins gegen Diazoverbindungen, so ist es zu erwarten, dass sie sich wie die ihnen isomeren meta-Verbindungen verhalten werden.

Das ist aber keineswegs der Fall: sie gehen (mit Ausnahme von den ortho-Aethoxyalkylanilinen) mit den Diazoverbindungen keine Combinationen ein, obgleich die para-Stellung zur Amidogruppe frei ist.

Ferner ist es von Interesse, das Verhalten der im Benzolkern substituirten Dialkylaniline (zum Beispiel Dimethylorthotoluidin) gegen Salpetrige Säure neben einander zu vergleichen. Die ihnen entsprechenden primären und secundären Basen verhalten sich ganz normal, indem die primären Basen mit Salpetriger Säure Diazoverbindungen, die secundären Nitrosamine geben. Anders verhalten sich die tertiären Basen.

Während die meta-Substitutionsproducte des Dialkylanilins, ähnlich dem Dimethylanilin, para-Nitrosoverbindungen liefern, geben die para-Substitutionsproducte des Dialkylanilins meist keine Nitrosoderivate, da die Nitrosogruppe die para-Stellung nicht einnehmen kann; so giebt zum Beispiel Dimethylparatoluidin mit Salpetriger Säure kein[1]) Nitrosoderivat. Die ortho-Substitutionsproducte des Dialkylanilins müssten sich gegen Salpetrige Säure ähnlich den meta-Verbindungen verhalten. Dies ist aber merkwürdiger Weise nicht der Fall. Das Dimethylorthotoluidin reagirt nicht mit Salpetriger Säure; ebenso verhalten sich die anderen Derivate des Anilins, welche irgend eine Gruppe in der ortho-Stellung zur Amidogruppe haben. Eine

[1]) B. 12, 1796.

Ausnahme macht das ortho-Chlordimethylanilin, welches ein Nitrosoderivat geben soll.[1])

Es möge hier noch das Verhalten der alkylirten ortho-Toluidine gegen Oxydationsmittel besprochen werden.

Schon seit 16 Jahren[2]) haben P. Monnet, Reverdin und E. Nölting diesen Gegenstand einem näheren Studium unterworfen. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen haben die genannten Autoren in einer Tabelle zusammengefasst, aus der hervorgeht, dass die alkylirten para- und meta-Toluidine bei der Oxydation mit Chlorkalk, Chromsäure, Jodsäure und Salpetersäure keine Farbstoffe liefern, die ortho-Alkyltoluidine dagegen geben schöne violette Farbstoffe. Indessen tritt auch in diesem Falle die geringe Reactionsfähigkeit der ortho-Dialkyltoluidine (zum Beispiel Dimethylorthotoluidins) im Verhältnisse zu den Monoalkylorthotoluidinen zu Tage, indem das Monomethylorthotoluidin in sehr guter Ausbeute den Farbstoff entstehen lässt, während das Dimethylortho-Toluidin nur eine geringe Ausbeute liefert.

Schliesslich ist ganz besonders auf die abnormen Siedepunktsverhältnisse bei den ortho-Derivaten des Dialkylanilins aufmerksam zu machen.

Während im Anilin, meta- und para-Toluidin mit Eintritt von Alkylgruppen in die Amidogruppe der Siedepunkt der entstandenen secundären und tertiären Basen, der Vergrösserung des Molekulargewichtes entsprechend, ziemlich regelmässig steigt, sehen wir bei den ortho-Derivaten des Dialkylanilins den umgekehrten

[1]) B. 20, 150. Indessen haben die neueren Versuche von Herrn Prof. Friedlaender gezeigt, dass das ortho-Chlordimethylanilin mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat gibt, so dass wir hier mit gar keiner Ausnahme zu thun haben.

[2]) B. 11, 2283.

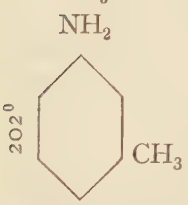
Fall, indem der Siedepunkt der tertiären Basen niedriger liegt, als der der entsprechenden secundären Base. Schon seit zwei Jahren hat Weinberg[1]) darauf aufmerksam gemacht, indem er eine Vergleichstabelle für die Siedepunkte der drei isomeren alkylirten Toluidine aufstellte. Diese merkwürdige Gesetzmässigkeit ist aber nicht nur für die Dialkylorthotoluidine allein, sondern auch für alle anderen orthosubstituirten Dialkylaniline giltig, wie aus der folgenden Tabelle leicht zu ersehen ist.

Die Siedepunkte der meta- und para-Verbindungen sind den betreffenden Angaben in der Literatur entnommen; die Siedepunkte der ortho-Verbindungen habe ich fast sämmtlich von neuem sorgfältig bestimmt.

Tabellarische Uebersicht.

| | | |
|---|---|---|
| Monomethylanilin . . . | | 192° |
| Dimethylanilin . . . . | | 192° |
| Monoäthylanilin . . . | 203° | |
| Diäthylanilin . . . . . | 213° | |

| | | |
|---|---|---|
| Monomethylparatoluidin | | 206° |
| Dimethylparatoluidin . . | | 208° |
| Monoäthylparatoluidin . | 217° | |
| Diäthylparatoluidin . . | 229° | |




| | | |
|---|---|---|
| Monomethylmetatoluidin | | 206° |
| Dimethylmetatoluidin . | | 207° |
| Monoäthylmetatoluidin . | 222° | |
| Diäthylmetatoluidin . . | 231° | |

[1]) B. 25, 1613.

| | |
|---|---|
| Monomethylorthotoluidin | 207° |
| Dimethylorthotoluidin | 183° |
| Monoäthylorthotoluidin | 214° |
| Diäthylorthotoluidin | 206° |

| | |
|---|---|
| Monomethylorthophenitidin | 219° |
| Dimethylorthophenitidin | 211° |
| Monoäthylorthophenitidin | 238° |
| Diäthylorthephenitidin | 232° |

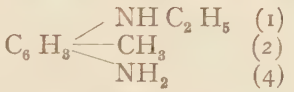
| | |
|---|---|
| Monomethylorthochlor-anilin | 213° |
| Dimethylorthochloranilin | 206° |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass bei den para- und meta-Derivaten mit Eintritt von einer oder zwei Alkylgruppen in die Amidogruppe der Siedpunkt stets, der Vergrösserung des Moleküls entsprechend, steigt. Die in die ortho-Stellung substituirten Dialkylaniline dagegen zeigen eine ganz merkwürdige Abweichung von dieser Gesetzmässigkeit. Mit Eintritt von einer Alkylgruppe in die Amidogruppe der ortho-Derivate des Anilins steigt in ganz normaler Weise der Siedepunkt. Dagegen bewirkt der Eintritt einer zweiten Alkylgruppe eine Erniedrigung desselben, so dass der Siedepunkt der tertiären Base niedriger liegt als der der secundären und sogar der entsprechenden primären Base.

Ganz besonders ist daraus hervorzuheben, dass die secundären Basen einen höheren Siedepunkt besitzen als die entsprechenden tertiären Basen.

Diesem Umstand ist es vielleicht zuzuschreiben, dass die secundären Basen (zum Beispiel Monomethyl-orthotoluidin) in den chemischen Reactionen die Stelle der tertiären Basen (zum Beispiel Dimethylorthotoluidins) einnehmen, während die tertiären Basen selbst sehr wenig reactionsfähig sind.

Diese dargelegte Anomalie in den Siedepunkten der tertiären Basen und damit scheinbar eng zusammenhängende geringe Reactionsfähigkeit wiederholt[1]) sich in den Derivaten des Dialkylorthotoluidins. So hat zum Beispiel das para-Amidomonoäthylorthotoluidin




einen höheren Siedepunkt (272°), als das para-Amidodiäthyl-ortho-Toluidin (261°) und zeigt die Reactionen der tertiären Base (Condensirbarkeit mit Aldehyden, Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen), während die tertiäre Base selbst keine Reactionsfähigkeit zeigt.

[1]) B. 25, 1612.

# Experimenteller Theil.

## A. 1. Monoäthyl-ortho-Toluidin.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH\,C_2H_5 & (1) \\ CH_3 & (2) \end{matrix}$$

Das Monoäthyl-ortho-Toluidin wurde durch Erhitzen von ortho-Toluidin mit Jodäthyl (gleiche Moleküle) und alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre erhalten. Die secundäre Base wurde von der gleichzeitig entstehenden tertiären Base durch Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung (wobei das etwa vorhandene unveränderte ortho-Toluidin diazotirt wird) getrennt, indem sie als öliges in verdünnten Säuren unlösliches öliges Nitrosamin ausfällt, während das unveränderte Diäthyl-ortho-Toluidin in der salzsauren Lösung zurückbleibt. Das Nitrosamin wurde mit Aether extrahirt und die Nitrosogruppe mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure eliminirt. Das auf diese Weise erhaltene Monoäthyl-ortho-Toluidin siedet bei 214° (corrigirt), was mit der Angabe von Weinberg[1]) vollkommen übereinstimmt, nicht aber mit der älteren Angabe von Städel und Reinhard[2]), wonach der Siedepunkte bei 204° bis 206° liege.

### Diäthyldiamidoditolylmethan.

$$CH_2 \begin{matrix} C_6H_3\,\overset{\text{I.}}{(CH_3)}\,\overset{\text{II.}}{NH}\,C_2H_5 \\ C_6H_3\,\underset{\text{I.}}{(CH_3)}\,\underset{\text{II.}}{NH}\,C_2H_5 \end{matrix}$$

Es wurde versucht, ob das Monoäthyl-ortho-Toluidin,

[1]) B. 25, 1612.

[2]) B. 16, 31.

im Gegensatze zu dem Diäthylorthotoluidin, fähig sei, sich mit Formaldehyd zu einem Diphenylmethanderivate zu condensiren. Nachdem die Vorversuche günstig ausgefallen waren, wurde zur genauen Kenntniss des Condensationsproductes dieser secundären Base mit Formaldehyd geschritten. Zu diesem Zwecke wurde anfangs Paraformaldehyd gebraucht. Im Laufe der Zeit hat sich aber die käufliche 40%ige Formaldehydlösung als zweckmässiger bewährt, da das unlösliche Paraformaldehyd keine genügende Berührung der reagirenden Körper gestattete. Zunächst wurde versucht, das Monoäthyl-ortho-Toluidin ohne Zusatz von Mineralsäuren zu condensiren. Bekanntlich müsste dabei, wie in der Einleitung bereits auseinander gesetzt wurde, die Gerhardt-Laurent'sche Base nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}NHC_2H_5\\CH_3\end{matrix} + O = CH_2 = \begin{matrix}C_2H_5\\|\\C_6H_4(CH_3)-N\\|\\CH_2\\|\\C_6H_4(CH_3)-N\\|\\C_2H_5\end{matrix}$$

entstehen, die für unseren Zweck, wo es sich um die Bildung des Diphenylmethanderivates handelt, ohne weiteres Interesse ist. Allein es liess sich vermuthen, dass die angedeutete Reaction nicht genau quantitativ verlaufe und dass es sich hier auch das isomere Triphenylmethanderivat bilden könnte. Nach mühevollen Versuchen ist es in der That auch gelungen, nachzuweisen, dass hier sich das Diäthyldiamidoditolylmethan nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\NH\,C_2H_5\end{matrix} + O = CH_2 =$$

$$CH_2{<}\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)\,NH\,C_2H_5\\C_6H_3(CH_3)\,NH\,C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

bildet, obgleich in sehr untergeordneter Menge, circa 10 % der theoretischen Ausbeute. Zu seiner Darstellung wurden 60 gr Monoäthylorthotoluidin, 60 gr festes Chlorzink und 12 gr Paraformaldehyd gut vermischt, wobei die Masse sich von selbst bis auf 100° erwärmt (es verbindet sich das Monoäthylorthotoluidin mit Chlorzink zu einem Doppelsalze) und stellt einen rothen einförmigen Brei dar, der während zwei Stunden bei 90°–110° unter emsigem Umrühren erhitzt wird. Die Masse wird immer dicker, so dass, um umrühren zu können, ein neuer Zusatz von Wasser erforderlich ist. Die Masse wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die unveränderten Materialien mit Wasserdampf abdestillirt. Es hinterbleibt eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig feste Masse, aus der das gesuchte Product auf zweierlei Weise isolirt werden kann.

1) Man löst das Reactionsproduct in möglichst wenig warmem Benzol, filtrirt und versetzt das Filtrat mit dem fünffachen Volum Ligroin, um die Gerhardt-Laurent'sche Base und die harzigen Producte zu fällen, und filtrirt. Das Filtrat wird einige Tage lang der Krystallisation überlassen. Das gesuchte Product krystallisirt dann auf den Wänden des Gefässes in Form von Krusten, die nochmals in Benzol gelöst und mit Ligroin behandelt werden.

Nach zweimaliger Kristallisation besitzt es einen Schmelzpunkt von 92°–93°, ist jedoch noch nicht vollständig rein, da die harzigen Producte sehr hartnäckig anhaften und sich schwierig entfernen lassen.

2) Das zweite Verfahren zur Reindarstellung des Condensationsproductes besteht darin, dass die Masse in möglichst wenig Benzol gelöst wird, mit festem Kali getrocknet, filtrirt, das Benzol abgedampft und

die zurückbleibende Masse im Vakuum destillirt. Das Condensationsproduct geht bei 60 mm Druck und 250° über und erstarrt entweder sofort oder nach 24 Stunden zu kleinen gelblichen Aggregaten, die ähnlich denen des Leukomalachitgrüns sind, vom Schmelzpunkte 92°—93°.

Bei dieser Art der Darstellung, wobei sich der Zusatz von Chlorzink als überflüssig herausgestellt hat, kann die Ausbeute nicht über 10 % der theoretischen gesteigert werden.

Da offenbar die entstehende Gerhardt-Laurent'sche Base der Bildung des Diphenylmethanderivates im Wege steht, so wurde versucht, dieselbe nach der Methode von Tröger[1]) in das Diphenylmethanderivat überzuführen. Nach dieser Methode reagiren die Gerhardt-Laurent'schen Basen mit salzsauren Salzen der Basen, welche zur Darstellung der Gerhardt-Laurent'schen Basen verwendet wurden, nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(CH_3) - N(C_2H_5) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4(CH_3) - N(C_2H_5) \end{array} + C_6H_4 < \begin{array}{l} NHC_2H_5 . HCl \\ CH_3 \end{array} =$$

$$CH_2 < \begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{array} + C_6H_4 < \begin{array}{l} NHC_2H_5 . HCl \\ CH_3 \end{array}$$

indem sie sich in Diphenylmethanderivate umlagern.

Es wurde daher 100 gr Monoäthylorthotoluidin, 85 gr salzsaures Monoäthylorthotoluidin und 90 gr einer 40%igen wässerigen Lösung von Formaldehyd in einem Kolben bei Wasserbadtemperatur während acht Stunden erhitzt. Die halbflüssige Masse wurde

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 36.

mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf die unveränderten Materialien abdestillirt. Es hinterblieb ein braunes lederartiges Product, das auch bei zweimonatlichem Aufbewahren nicht krystallinisch wurde. Da alle Versuche, durch Krystallisation das Product zu reinigen, misslangen, so wurde es im Vakuum bei 41 mm Druck destillirt. Zwischen 280°—320° überging es unzersetzt und erstarrte in der Vorlage sofort zu kleinen schwach gelb gefärbten Krystallen, welche nach dreimaliger Krystallisation aus Alkohol analysenrein waren und den constanten Schmelzpunkt 96° besassen.

Nach dieser Darstellungsmethode wurde eine dreifache Ausbeute im Verhältnisse zu der, welche nach der ersten Methode erzielt wurde, erhalten.

Das erste beschriebene Verfahren zur Darstellung des Diäthyldiamidoditolylmethans beweist zur Genüge, dass bei Einwirkung von Formaldehyd auf das freie Monoäthylorthotoluidin neben der Gerhardt-Laurent-'schen Base auch das Diphenylmethanderivat entsteht. Da indessen die Ausbeute an letzterem nicht befriedigend ist, so wurde zu dessen Darstellung eine andere Methode eingeschlagen.

Bekanntlich ist, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, die Entstehung der Gerhardt-Laurent'schen Base ausgeschlossen, wenn die Amidogruppe des Monoäthylorthotoluidins mit Mineralsäuren beladen ist, mit anderen Worten, wenn wir statt der freien Base das salzsaure oder schwefelsaure Salz der Base mit Formaldehyd condensiren. Es wurden deshalb 30 gr Monoäthylorthotoluidin (2 Moleküle), 10 gr 40 %iger Formaldehydlösung (etwas mehr als ein Molekül, da sich ein Theil während des Erhitzens ver-

flüchtigt) und überschüssige concentrirte Salzsäure im Ölbade bei 80°—110° während $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Die Lösung bleibt ganz klar, nimmt einen Stich ins Gelbe an und erhält eine syrupöse Consistenz.

Man versetzt mit Natronlauge, wobei eine grünlich gefärbte Masse ausfällt, und destilirt mit Wasserdampf. Die Masse wird dabei farblos und es übergeht fast kein unverändertes Material.

Ausbeute an Rohproduct 90—95 % der Theorie.

Bei dieser Darstellungsweise ist es dringend anzurathen, das Erhitzen nicht über $3^1/_2$ Stunden fortzusetzen da sich widrigenfalls ölige Nebenproducte bilden, von denen das Hauptproduct zu befreien sehr schwierig ist. Nach zweimaligem Krystallisiren aus Alkohol schmilzt das Diäthyldiamidoditolylmethan bei 96° und besitzt eine schwach gelbe Farbe.

Die Analyse der Base gab für die Formel

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6 H_3 (CH_3) NH C_2 H_5 \\ C_6 H_3 (CH_3) NH C_2 H_5 \end{matrix}$$

gut stimmende Zahlen.

I. 0,2842 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,8378 gr $CO_2$ und 0,2340 gr $H_2O$.

II. 0,2911 gr Substanz gaben 0,8585 gr $CO_2$ und 0,2358 gr $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{19} H_{26} N_2$ | I. | II. |
| C = 80,85 % | 80,39 | 80,43 % |
| H = 9,22 % | 9,12 | 9,00 % |
| N = 9,93 % | 10,25 | — |
| 100,00 % | | |

I. 0,2110 gr Substanz gaben 18,5 cc N bei 752 mm und 15°,5; daraus 0,02164 gr N.

a. Eigenschaften des Diäthyldiamidoditolylmethans.

Es stellt kleine warzenförmige Kryställchen oder kurze Nadeln oder Blättchen, je nach den Temperaturverhältnissen, bei denen es entstanden ist, von schwach gelber Farbe. Schmelzpunkt 96°. Beim Versetzen der Base in alkoholischer Lösung mit Jodwasser tritt eine schwach grüne Färbung ein; mit Bromwasser anfangs eine schön violette Färbung, die kurz nachdem grünlich und schliesslich missfarben wird. Die ätherische Lösung der Base gibt mit wenig Brom einen blauen Niederschlag, welcher sich rasch an der Luft zersetzt, indem er eine schwarze flüssige Masse bildet. Der blaue Niederschlag entwickelt mit Salzsäure zurück Brom. Bei einem Überschusse von Brom hinterbleibt eine röthliche Masse, welche sich in Salzsäure mit röthlicher Farbe löst. Die Base $C_{19} H_{26} N_2$ zeigt die Reaction der Diphenylmethanderivate[1]), indem sie mit Anilin und Schwefel geschmolzen einen orangerothen Auraminfarbstoff gibt.

Eine kleine Menge der Base wird mit Schwefel und Anilin geschmolzen und dann weiter erhitzt bis der meiste Schwefelwasserstoff entwichen ist.

Es hinterbleibt beim Erkalten ein orangerother Farbstoff, welcher in verdünnter Essigsäure gelöst und filtrirt wird. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz von Kochsalz der Farbstoff als rothe Flocken aus.

Der chemische Vorgang bei dieser Reaction besteht darin, dass die Base $C_{19} H_{26} N_2$ mit dem Schwefel ein Thiodiäthyldiamidoditolylmethan nach der Gleichung:

[1]) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, von Prof. P. Friedlaender, II. Theil, Seite 60.

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{matrix} + S_2 =$$
$$CS < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{matrix} + H_2S$$

bildet, das mit Anilin den Auraminfarbstoff liefert:

$$CS < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_5N = C < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{matrix} + H_2S$$

Das Diäthyldiamidoditolylmethan löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, wie Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, Aether, fast unlöslich in Ligroin.

### b. Salze.

Das Platindoppelsalz entsteht bei langsamem Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung der Base. Kleine rothe Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Das salzsaure Salz bildet sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als eine graue Masse, die nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol blendend weisse Krystalle darstellt.

## A. II. Diäthyl-ortho-Toluidin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ N(C_2H_5)_2 & (2) \end{matrix}$$

Das Diäthyl-ortho-Toluidin wurde durch Erhitzen von 1 Molekül ortho-Toluidin mit 2 Molekülen Jodäthyl und 2 Molekülen Kali in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre erhalten. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser gefällt und das während der Reaction gebildete Jodkalium durch Waschen mit Wasser entfernt. Das gefällte Product wurde in Salz-

säure gelöst und die etwa vorhandene secundäre Base durch Natriumnitrit als Nitrosamin gefällt und durch Schütteln mit Aether entfernt. Das sich in der salzsauren Lösung befindende Diäthylorthotoluidin wurde durch Natronlauge gefällt und fractionirt. Es siedet (in Uebereinstimmung mit der Angabe von Weinberg) bei 206°.

Es ist zu erwarten, dass das Diäthylorthotoluidin sich mit Aldehyden, zumal mit Formaldehyd, zu Diphenylmethanderivaten condensiren wird nach der Gleichung:

$$2\ C_6\,H_4\,(\overset{I}{C}H_3)\,\overset{II}{N}\,(C_2\,H_5)_2 + O = CH_2 =$$
$$CH_2 < \begin{matrix} C_6\,H_3\,(CH_3)\,N\,(C_2\,H_5)_2 \\ C_6\,H_3\,(CH_3)\,N\,(C_2\,H_5)_2 \end{matrix} + H_2O$$

In der That ist aber diese directe Condensation nicht ausführbar: bei allen Versuchen, diese Condensation auszuführen, liessen sich stets die Materialien unverändert zurückgewinnen.

Worauf diese Abweichung von dem allgemeinen Verhalten der tertiären Basen zurückzuführen sei, kann jetzt noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden. Allein es sind noch viele andere Abweichungen in dem chemischen Verhalten des Diäthylorthotoluidins bemerkbar geworden, so zum Beispiel combinirt es nicht mit Diazoverbindungen, gibt kein para-Nitrosoderivat. Auch liegt sein Siedepunkt, was besonders bemerkenswerth ist, um 8° niedriger als der des Monoäthylorthotoluidins.

Obgleich die directe Condensation durch Vereinigung von Diäthylorthotoluidin mit Formaldehyd nicht ausführbar ist, so ist freilich hiermit die Existenz des Condensationsproductes nicht ausgeschlossen. Es wurde daher versucht, auf indirectem Wege, durch Aethy-

lirung der vorher beschriebenen Base $C_{19}H_{26}N_2$ nach der Gleichung:

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \\ C_6H_3(CH_3)NHC_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5J = CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)_2 \cdot HJ \\ C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)_2 \cdot HJ \end{matrix}$$

darzustellen.

1 Molekül $C_{19}H_{26}N_2$ mit 2 Molekülen Jodäthyl und 2 Molekülen Kali wurden am Rückflusskühler einige Stunden erhitzt und die entstandene tertiäre Base in derselben Weise isolirt, wie das vorher beschriebene Diäthylorthotoluidin.

Das Tetraäthyldiamidoditolylmethan stellt ein bei gewöhnlichem Drucke nicht destillirbares Oel, das bei 26 mm Druck bei 235°—243° destillirt. In reinem Zustande ist es schwach gelb gefärbt und verändert an der Luft die Farbe nicht.

Die Analyse stimmt gut für die oben angegebene Formel.

I. 0,2351 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7019 gr $CO_2$.

II. 0,2645 gr Subsanz gaben 0,7936 gr $CO_2$ und 0,2419 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_{23}H_{34}N_2$ | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 81,65 % | 81,50 % | 81,82 % |
| H = 10,06 % | verunglückt | 10,15 % |
| N = 8,39 % | | |
| 100,00 % | | |

Man könnte erwarten, dass nach Eintritt in den festen Körper $C_{19}H_{26}N_2$ zweier Aethylgruppen auch ein fester Körper resultiren müsste. Das ist aber hier nicht der Fall. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass bei ähnlicher Einführung von Alkylgruppen in

die Amidogruppe mit der Zunahme der Alkylgruppen der Schmelzpunkt beträchtlich heruntergedrückt wird. Aus diesem Grunde ist auch die Base

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)CH_3 \\ C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)CH_3 \end{matrix}$$

welche auf ähnliche Weise, wie die vorige, aus $C_{19}H_{26}N_2$ und Jodmethyl darstellbar ist, eine Flüssigkeit Sie siedet bei 70 mm Druck zwischen 270°—280° und wird bei —17° dickflüssig, jedoch ohne zu erstarren.

### B. I. Monomethylorthonitranilin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 & (1) \\ NH.CH_3 & (2) \end{matrix}$$

Das Monomethylorthonitranilin wurde zuerst von Hempel[1]) aus ortho-Nitrophenolmethyläther und Methylamin dargestellt. Da ich grössere Mengen von ortho-Nitranilin besass, so wollte ich es durch Methylirung in das Monomethylorthonitranilin überführen. Als ich noch mit diesem Gegenstande beschäftigt war, erschien dieselbe Darstellungsmethode in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.[2])

1 Molekül ortho-Nitranilin wird mit 1 Molekül Jodmethyl in geschlossenem Rohre während sieben Stunden bei 120°—130° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende orangerothe Oel erstarrt beim Abkühlen und wird zwei Mal aus Ligroin umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 35°—36°, was mit der Angabe von Bamberger übereinstimmt, nicht aber mit der von Hempel, wonach er bei 20° liege.

Im Unterschiede von dem unten beschriebenen Dimethylorthonitranilin bildet es ein in absolutem Alkohol leicht lösliches schwefelsaures Salz.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 164.

[2]) B. 27, Heft 3, Bamberger.

Seine Salze dissociiren theilweise durch Wasser. Mit Formaldehyd in concentrirter salzsaurer Lösung bildet es ein Condensationsproduct. Mit Diazoverbindungen geht es keine Combinationen ein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine merkwürdige Reaction hinweisen. Bei der angegebenen Darstellung des Monomethylorthonitranilins entsteht ausser dem letzteren auch das flüssige Dimethylorthonitranilin und ein Körper, der in jodähnlichen Blättchen krystallisirt. Die Trennung dieses Körpers von den anderen geschieht in der Weise, dass man den Röhreninhalt, nachdem man den Methylalkohol verjagt hat, auf einen Thonteller giesst. Die öligen Beimengungen werden vom Teller aufgesaugt und es hinterbleiben grosse jodähnliche Tafeln, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden können. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entwickelt der Körper Jod. Diese Eigenschaft liess in ihm ein Jodadditionsproduct der möglicher Weise entstandenen Ammoniumbase von der Formel:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\N(CH_3)_2CH_3J\,.\,J_2\end{matrix}$$

vermuthen. Die Analyse ergab in der That einen sehr grossen Jodgehalt, stimmt jedoch nur annähernd für die vermuthete Formel:

0,2928 gr Substanz gaben (mit Kalk geglüht) 0,3636 gr AgJ;

0,4027 gr Substanz gaben 0,2473 gr $CO_2$ und 0,0766 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3J_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 19,21 % | 16,74 % |
| H = 2,31 % | 2,11 % |
| J = 67,78 % | 67,11 % |

Der Körper schmilzt bei 141° und entwickelt Jod beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

### B. II. Dimethylorthonitranilin.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ N(CH_3)_2 & (2)\end{matrix}$$

Dasselbe ist noch bis jetzt nicht beschrieben. Ich habe zuerst versucht, es durch Methylirung von ortho-Nitranilin zu erhalten.

Da aber das Dimethylorthonitranilin aus dem Gemische der bei der Methylirung entstehenden Basen zu isoliren schwierig ist, so wurde zu einer anderen Bildungsweise gegriffen. Nach dem Patentverfahren von Marquart und Schulz [1]) reagirt ortho-Dinitrobenzol mit Dimethylanilin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ NO_2\end{matrix} + HN(CH_3)_2 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ N(CH_3)_2\end{matrix} + HNO_2;$$

während das para- und meta-Dinitrobenzol dagegen auf Dimethylamin unter den Versuchsbedingungen nicht einwirken. Es ist daher nicht nothwendig, von reinem ortho-Dinitrobenzol auszugehen.

Es wurden daher die Rückstände angewendet, welche bei der fabrikmässigen Darstellung von meta-Dinitrobenzol resultiren und hauptsächlich aus ortho- und para-Dinitrobenzol bestehen.

42 gr Rückstände wurden mit 30 gr einer wässerigen 33%igen Lösung von Dimethylamin und 50 gr Alkohol im geschlossenen Rohre im Wasserbade während 20 Minuten erhitzt. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich, indem beim Zusammenbringen

[1]) D. R. P. N. 1302, C. 4546, Kl. 22.

der Materialien die Lösung sich roth färbt. Nach Vollendung der Reaction wurde der Röhreninhalt so lange im Wasserbade erhitzt, bis aller Alkohol und Dimethylamin verschwunden war. Der Rückstand wurde einige Male mit 20%iger Salzsäure ausgekocht, wobei nur das gebildete Dimethylorthonitranilin in Lösung geht, und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um die kleinen Mengen der unveränderten Materialien der Lösung zu entziehen. Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge gefällt und das Dimethylorthonitranilin mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb die Base als braunes Oel, das bei —15° noch nicht erstarrt. Es ist nicht destillirbar. Beim Versuche, es zu destilliren, fand eine plötzliche Zersetzung statt, die ohne Zufuhr von Wärme fortdauerte unter heftiger Entwickelung von Stickstoffdioxyddämpfen und Dimethylamin so lange, bis alles zersetzt war. Es hinterblieb ein dickes Oel. Das Dimethylorthonitranilin bildet ein schwefelsaures Salz, das in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist und daher zur Charakterisirung und Reindarstellung der Base dienen kann. Das Sulfat ist farblos und löst sich sehr leicht im Wasser mit gelbrother Farbe unter theilweiser Dissociation (ähnlich den Salzen des ortho-Nitranilins); bei Zusatz von Säuren verschwindet die Farbe wieder (Bildung des entsprechenden farblosen Salzes); auch mit Alkohol zersetzt es sich theilweise, vollständiger beim Erwärmen. Um das Sulfat zu erhalten wird die Base mit absolutem Alkohol, dem etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt ist, übergossen, abgesaugt und mit Aether gewaschen.

Das salzsaure Salz des Dimethylorthonitranilins ist im Wasser sehr leicht löslich unter partieller Dissociation.

Das Platindoppelsalz der Base fällt in kurzen Nadeln beim Versetzen der concentrirten salzsauren Lösung mit Platinchlorid aus.

Es ist in Wasser und Säuren unlöslich. Die Analyse des Platindoppelsalzes stimmt gut für die Formel

$$\left[ C_6 H_4 <^{NO_2}_{N (CH_3)_2 . HCl} \right]^2 . Pt \quad Cl_4 .$$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 26,18 % | 26,35 %. |

Das Dimethylorthonitranilin gibt mit Diazoverbindungen keine Combinationen.

### C. I. Monäthylorthoamidophenetol.

$$C_6 H_4 <^{O . C_2 H_5 \ (1)}_{NH \ C_2 H_5 (2)}$$

Es wurde aus ortho-Nitrophenol dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde aus letzterem durch Behandlung mit Jodäthyl das ortho-Nitrophenoläther

$$C_6 H_4 <^{NO_2 \quad (1)}_{O . C_2 H_5 \quad (2)}$$

dargestellt, dann zu ortho-Amidophenoläther

$$C_6 H_4 <^{NH_2 \quad (1)}_{O \ C_2 H_5 \quad (2)}$$

reducirt und schliesslich durch Einwirkung von Jodäthyl das Monoäthylorthoamidophenetol

$$C_6 H_4 <^{NH \ C_2 H_5 \ (1)}_{O \ C_2 H_5 \quad (2)}$$

erhalten. Es siedet bei 238°, gibt mit Formaldehyd in concentrirter salzsaurer Lösung ein Condensationsproduct und mit Diazoverbindungen einen rothen Azofarbstoff.

### C. II. Diäthylorthoamidophenetol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 & (1) \\ N(C_2H_5)_2 & (2) \end{matrix}$$

wurde aus ortho-Nitrophenol in ähnlicher Weise wie die entsprechende secundäre Base erhalten. Es siedet bei 231°—233°.

Das Platindoppelsalz der Base ist in Wasser, Salzsäure, Alkohol leicht löslich und in Aether unlöslich. Es entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure, Platinchlorid und soviel Aether bis eben die Lösung sich zu trüben beginnt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Platindoppelsalz in schönen hellgelben Nadeln aus.

Die Analyse des Diäthylorthoamidophenetols gab zur Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 & (1) \\ O \cdot C_2H_5 & (2) \end{matrix}$$

gut stimmende Zahlen.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 74,61 % | 74,45 % |
| H = 9,84 % | 10,02 %. |

Die Base condensirt sich mit Formaldehyd kaum merklich, gibt jedoch mit Diazoverbindung einen rothen Azofarbstoff. Sie gibt keine Nitrosoverbindung.

### D. I. Monoäthylorthoamidobenzonitril.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,C_2H_5 & (1) \\ CN & (2) \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers hat das ortho-Nitranilin als Ausgangsmaterial gedient.

Das ortho-Nitranilin wurde diazotirt und aus der Diazoverbindung nach der Sandmeyer'schen Methode das ortho-Nitrobenzonitril

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ CN & (2)\end{matrix}$$

dargestellt, welches letztere dann zu

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ CN\end{matrix}$$

ortho-Amidobenzonitril reducirt wurde, und schliesslich durch Behandeln des ortho-Amidobenzonitrils mit Jodäthyl das Monoäthylorthoamidobenzonitril erhalten.

Nach mehreren Versuchen im Kleinen hat sich herausgestellt, dass die Reduction von ortho-Nitrobenzonitril nicht ganz glatt verläuft und dass es nicht, wie in der Literatur[1], angegeben ist, ein ortho-Amidobenzonitril vom Schmelzpunkte 103° erhalten wird, sondern vom Schmelzpunkte 50°–51° (corr.). Diese grosse Differenz in den Schmelzpunkten des von Hübner und Baerthlein beschriebenen Präparates und des meinigen veranlasste mich, diesen Körper näher zu untersuchen, und zu diesem Zwecke habe ich mir eine grössere Menge des ortho-Nitrobenzonitrils dargestellt.

### 1. Ortho-Nitrobenzonitril.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ CN & (2)\end{matrix}$$

1 Kilo käufliches ortho-Nitranilin vom Schmelzpunkte 67° wird in concentrirter heisser Salzsäure aufgelöst und in viel kaltes Wasser gegossen. Das salzsaure ortho-Nitranilin wird durch das Wasser zurück in Salzsäure und ortho-Nitranilin dissociirt, das in hellgelben Flocken vom Schmelzpunkte 69° (die chemisch reine Base schmilzt bei 71,5°) ausfällt, die am besten zur Diazotirung geeignet sind. Das so erhaltene ortho-Nitranilin wird in einem hölzernen Gefässe mit 15 Liter Wasser und 1000 gr 33%iger Salz-

[1]) B. 10, 1713, Hübner und Baerthlein.

säure gut angerührt und allmählig unter tüchtigem Rühren während 2 Stunden eine Lösung von 540 gr 90 % igem Natriumnitrit in $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser zugesetzt, wobei man durch Zusatz von Eis Sorge trägt, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 15° steigt. Nach Verlauf von 4 Stunden ist alles ortho-Nitranilin bis auf einen geringen flockigen Rückstand, von dem die Lösung durch Coliren getrennt wird, gelöst. Unterdessen werden 1920 gr Kupfersulfat in 10 Liter heissem Wasser in einem hölzernen Gefässe von mindestens 50 Liter Inhalt gelöst und langsam in kleinen Portionen 2160 gr Cyankalium zugesetzt, wobei sich stürmisch grosse Mengen Cyangas entwickeln. Zu dieser erkalteten Lösung wird allmählig unter emsigem Umrühren die Diazoverbindung zugesetzt. Jeder Zusatz von der letzteren verursacht das Entstehen eines sehr voluminösen flockigen Niederschlages, der theilweise beim Umrühren verschwindet, und einer stürmischen Stickstoffentwickelung. Wenn man das Zusammenbringen der Diazoverbindung mit der Kupfercyanürlösung in der Hitze (wie es Sandmeyer[1]) vorschlägt) ausführt, so wird zwar dadurch das sehr lästige Schäumen theilweise vermieden, man erhält aber dafür ein sehr viel Kupfer enthaltendes ortho-Nitrobenzonitril in Form einer in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelverbindung.

Um das Nitril von den Kupfersalzen zu trennen, schlägt Sandmeyer vor, den Niederschlag durch Sublimation zu reinigen. Ich habe aber die Erfahrung gemacht, dass diese Doppelverbindung schon theilweise durch siedenden Aether, vollständig aber durch siedendes Benzol zersetzt wird, indem das ortho-Nitrobenzo-

[1]) B. 18, 1494.

nitril in Lösung geht und die Kupferverbindungen zurückbleiben.

Der abgepresste Niederschlag wird mit siedendem Benzol einige Male ausgekocht und von den Kupfersalzen filtrirt.

Nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibt das ortho-Nitrobenzonitril als eine braune Masse, die nach einmaliger Krystallisation aus 50%iger Essigsäure fast völlig rein ist und den Schmelzpunkt 107° chemisch rein 109°) besitzt.

### 2. Ortho-Amidobenzonitril.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ CN & (2) \end{matrix}$$

Nach Hübner und Baerthlein (wie schon vorher erörtert wurde) wird diese Base durch Reduction des ortho-Nitrobenzonitrils mit Zinn und Eisessig, das mit trockenem Salzsäuregase gesättigt ist, erhalten. Da diese Methode umständlich ist, so habe vorgezogen, die Reduction entweder mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure oder mit Zinn und concentriter Salzsäure auszuführen. Um die unvermeidliche partielle Verseifung des Nitrils möglicherweise zu vermeiden, wurde folgendermassen operirt.

Je 100 gr des rohen ortho-Nitrobenzonitrils wurden in der Weise mit 240 gr Zinn und 220 gr Salzsäure reducirt, dass zu der ganzen Menge Zinn etwa 10 gr von der Salzsäure zugegeben wurde, und allmählig in kleinen Portionen das ortho-Nitrobenzonitril eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst so stark, dass, um das Herausschleudern der Flüssigkeit zu vermeiden, ein wenig mit Wasser gekühlt werden muss; man erhält eine dunkelbraun gefärbte Lösung. Wenn nach Zusatz von neuen Mengen des Nitrils keine Einwirkung

stattfindet, wird noch etwa 10 gr Salzsäure zugesetzt und in derselben Weise wie vorher verfahren. Nach zwei Stunden ist alles reducirt und man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, die noch heiss von dem überschüssigen Zinn abgegossen wird, mit kalter concentrirter Salzsäure nachgewaschen, die ganze Reductionsflüssigkeit gut abgekühlt und mit dem doppelten Volumen kalter concentrirter Salzsäure übergossen

Nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von Krystallen der salzsauren Base erstarrt, die mit Zinnsalzen verunreinigt sind. Die Krystallmasse wird durch Asbest abgesaugt und mit kalter concentrirter Salzsäure gewaschen, wodurch die meisten Zinnverbindungen in Lösung gehen. Das erhaltene, auf Thontellern getrocknete salzsaure Salz wird in der Kälte mit möglichst wenig überschüssiger concentrirter Natronlauge versetzt und mit Aether die freigewordene Base rasch extrahirt. Wenn man genau, wie hier angegeben ist, verfährt, so entsteht beim Extrahiren mit Aether keine Emulsion. Wendet man dagegen verdünnte Natronlauge und in grösserem Ueberschusse an, so ist eine Emulsion kaum zu vermeiden und es bedarf eines längeren Stehens, bis die Flüssigkeiten sich trennen, wodurch eine theilweise Verseifung des Nitrils nicht verhindert werden kann.

Diese angegebene Methode der Isolirung einer Base vermittelst ihres salzsauren Salzes, wodurch das sehr umständliche Ausfällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff umgangen wird, ist schon seit zwei Jahren von Friedlaender[1]) empfohlen worden und hat sich auch in diesem Falle als sehr zweckmässig bewährt.

Nach dem Verdampfen des Aethers wurde 62 gr

[1]) B. 25, 2082.

Rohproduct erhalten. Dieses Rohmaterial besteht aus einem Gemische von ortho-Amidobenzonitril und aus Anthranilsäureamid. Letzteres ist bei der Reduction bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure durch Anlagerung von einem Molekül Wasser zu dem ortho-Amidobenzonitril entstanden:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

diese beiden Producte lassen sich von einander leicht trennen: das ortho-Amidobenzonitril ist äussert leicht in kaltem Benzol löslich, während das Anthranilsäureamid fast unlöslich darin ist. Das Rohproduct wird daher mit wenig Benzol ausgekocht; beim Erhalten bleibt fast alles Anthranilsäureamid ungelöst zurück, während das ortho-Amidobenzonitril gelöst bleibt neben wenig Anthranilsäureamid, das bei Gegenwart von viel ortho-Amidobenzonitril im Benzol etwas löslich ist.

Nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibt das ortho-Amidobenzonitril als eine braune, beim Reiben der Wände des Gefässes erstarrende krystallinische Masse, die in wenig überschüssigem Aether gelöst und mit dem dreifachen Volumen Ligroin versetzt wird, wobei das etwa vorhandene Anthranilsäureamid in farblosen, stark glänzenden Blättchen neben wenig Verunreinigungen ausgefällt wird. Das in dem Gemische von Benzol und Ligroin leicht lösliche ortho-Amidobenzonitril scheidet sich bei langsamem Verdunsten dieses Lösungsmittels in fast farblosen glänzenden Nadeln aus. Die vollständig reine Base wird durch nochmaliges Krystallisiren aus einem Gemische aus einem Theil Aether und vier Theilen Ligroin oder aus heisser verdünnter (aus concentrirter Lösung fällt sie ölig aus) wässeriger Lösung vom Schmelzpunkte $50^0$—$51^0$ erhalten.

Die Verbrennung der Base im geschlossenen Rohre gab für die Formel

$$C_6H_4\leq\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix}$$

gut stimmende Zahlen.

0,2728 gr Substanz gaben 0,7096 gr $CO_2$ und 0,1328 gr $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 71,18 % | 70,94 % |
| H = 5,08 % | 5,41 % |
| N = 23,74 % | |
| 100,00 % | |

a. Ortho-Amidobenzamid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

Das zweite vorher erwähnte in kaltem Benzol unlösliche Product besass nach Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 110° und hatte einen Stich ins graue; aus heissem Chloroform krystallisirt es in grossen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 108° und ist somit das von Kolbe[1]) beschriebene ortho-Amidobenzamid (Anthranilsäureamid); auch die Analyse spricht dafür:

0,1594 gr Substanz gaben 0,3632 gr $CO_2$ und 0,0806 gr $H_2O$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 61,76 % | 62,14 % |
| H = 5,88 % | 5,62 % |

Durch Verseifung ist es in Anthranilsäure überführbar.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 30, 475.

b. Eigenschaften und Derivate des ortho-Amidobenzonitrils.

Das ortho-Amidobenzonitril ist in Aether, Benzol, Alkohol sehr leicht löslich, schwer in kaltem Wasser und Ligroin. Bei 263°—265° destillirt es unzersetzt. Durch Verseifung mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Essigsäure übergeht es in Anthranilsäure, die durch ihr charakteristisches Kupfersalz leicht nachzuweisen ist.

Die Salze des ortho-Amidobenzonitrils sind meist im Wasser leicht löslich; das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes dissociirt es, indem beim Erkalten nach längerem Stehen die freie Base in farblosen Nadeln auskrystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt das salzsaure Salz unverändert in kleinen dünnen Nadeln aus, die beim Erhitzen auf 180° eine Zersetzung erleiden.

Das schwefelsaure Salz und das Platindoppelsalz sind im Wasser leicht löslich.

c. Ortho-cyanacetanilid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.CO\,CH_3 & (1) \\ CN & (2) \end{matrix}$$

Diese Acetylverbindung wird durch gelindes Erhitzen von ortho-Amidobenzonitril mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen. Die Lösung erstarrt beim Erkalten von selbst oder durch Fällen mit Wasser und Reiben des ausgefällten Oels mit einem Glasstabe.

Die Acetylverbindung krystallisirt in farblosen Nadeln und zeigt nach zweimaligem Krystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmelzpunkt 132,5°.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,2698 gr Substanz gaben 0,6740 gr $CO_2$ und 0,1216 gr $H_2O$

II. 0,1888 gr Substanz gaben 0,4714 gr $CO_2$ und 0,0892 gr $H_2O$

III. 0,2527 gr Substanz gaben 37,8 cc N bei 15° und 740 mm; daraus 0,04393 gr N.

| Berechnet für $C_6H_4 <^{CN}_{NH.CO.CH_3}$ | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 67,50 % | 68,12 % | 68,06 % |
| H = 5,00 % | 5,01 % | 5,29 % |
| N = 17,50 % | —— | 17,35 % |
| O = 10,00 % | | |
| 100,00 % | | |

d. Anhang.

Die Angabe von Hübner und Baerthlein[1]), dass das ortho-Amidobenzonitril den Schmelzpunkt 103° besitze und gelb gefärbt sei, habe ich nicht bestätigt gefunden. Selbstverständlich war es von Interesse, zu ermitteln, warum ich bei der Reduction von ortho-Nitrobenzonitril ein anderes Product erhielt. Dies schien mir umsomehr wünschenswerth, da in der Litteratur[2]) über den Schmelzpunkt von para-Amidobenzonitril drei verschiedene Angaben existiren (74°, 86° und 110°), ohne dass es festgestellt wurde, welche von ihnen die richtige ist.

Zu diesem Zwecke wurde das ortho-Nitrobenzonitril genau nach der Angabe von Baerthlein[3]) mit Zinn und Eisessig, der mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt war (um die Anwesenheit von Wasser zu umgehen und dadurch eine Verseifung zu vermeiden), reducirt, die erhaltene essigsaure Lösung mit Wasser

[1]) B. 10, 1713.

[2]) Beilstein, Handwörterbuch der organischen Chemie 1888.

[3]) Inauguraldissertation 1877.

versetzt, die meiste Säure abgedampft, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Soda neutralisirt und die Base mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb in der That die Base als gelbe Tropfen, die durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren gebracht wurden. Da dieses Rohproduct in Alkohol leicht löslich ist, so ist es begreiflich, dass Baerthlein durch Umkrystallisiren aus Alkohol kein reines Product erhalten konnte; das auf diese Weise erhaltene Product hat in der That der Schmelzpunkt in der Nähe von 103°. Wendet man dagegen Benzol als Krystallisationsmittel an, so lässt sich das Rohproduct in zwei sich scharf von einander unterscheidende Körper zerlegen. Der eine Körper löst sich sehr leicht im Benzol und der andere ist darin unlöslich. Die benzolische Lösung wird eingedampft und der erstarrte Rückstand in wenig Aether gelöst, mit dem dreifachen Volumen Ligroin versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheiden sich bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 50°—51°. Der im Benzol unlösliche Körper wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 108° erhalten.

Es ist leicht einzusehen, dass der erste Körper das gesuchte ortho-Amidobenzonitril ist und der zweite — Anthranilsäureamid, so dass das Baerthlein'sche bei 103° schmelzende Präparat aus einem Gemische von diesen beiden Körpern besteht. Nach der Baerthlein'schen Darstellungsmethode wird bei der Reduction für die Abwesenheit von Wasser gesorgt, um eine Verseifung zu vermeiden. Da aber einerseits während der Reduction sich Wasser bilden muss und anderseits nach der Reduction die stark essigsaure und salzsaure

Lösung mit Wasser verdünnt, abgedampft und in der Hitze eine Zeit lang mit Schwefelwasserstoff behandelt werden muss, so ist ersichtlich, dass auf diese Weise wenigstens eine theilweise Verseifung nicht verhindert werden kann. Diese Darstellungsmethode hat den Nachtheil, dass sie dauernde Operationen, wie Verdampfen der Essigsäure und Ausfällen des Zinns, fordert, wodurch die Ausbeute an ortho-Amidobenzonitril beträchtlich verringert wird.

### e. Darstellung und Eigenschaften des Monoäthylorthoamidobenzonitrils

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,C_2H_5 & (1) \\ CN & (2) \end{matrix}$$

Nach mehreren Versuchen hat sich folgendes Verfahren zur Darstellung von Monoäthylorthoamidobenzonitril als zweckmässig herausgestellt.

10 gr ortho-Amidobenzonitril, 13 gr Jodäthyl und etwas Aethylalkohol werden im geschlossenen Rohre während sieben Stunden auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt wird im Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Alkohol verjagt ist. Es hinterbleibt eine dicke ölige Masse, die in einer Kältemischung von Eis und concentrirter Salzsäure zum Erstarren gebracht werden kann. Das Monoäthylorthoamidobenzonitril kann aus diesem Gemische von Basen auf zweierlei Weise isolirt werden.

1. Die dunkle erstarrte krystallinische Masse wird auf einen kalten (unter 15°) Thonteller geschmiert. Nach einiger Zeit sind die öligen Producte vom Teller aufgesaugt und es hinterbleibt die gesuchte secundäre Base als eine hellgelbe kristallinische Masse. Ausbeute an Rohproduct 6 gr. Dieses Product ist nicht, wie man erwarten sollte, das jodwasserstoffsaure Salz der

Base, sondern die freie Base selbst. Sie wird in Ligroin bei 25°—30° gelöst, von wenig Verunreinigungen filtrirt und entweder langsam verdunsten gelassen, oder in einer Kältemischung von —10° zum Krystallisiren gebracht.

2. Eine andere Methode der Reindarstellung der Base besteht darin, dass das rohe ölige Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure gelöst wird, filtrirt, mit etwa 3 gr Natriumnitrit (ein grösserer Ueberschuss ist zu vermeiden), das Nitrosamin der secundären Base gefällt, mit Aether extrahirt, den Aether verdampft, mit circa 12 gr Zinnchlorür und soviel concentrirter Salzsäure langsam versetzt, bis die Entwicklung der salpetrigen Säure aufgehört hat und schliesslich die salzsaure Lösung in überschüssige kalte verdünnte Natronlauge gegossen, wobei das meiste Zinn in Lösung geht und das Monoäthylorthoamidobenzonitril gefällt wird. Letzteres wird mit Aether extrahirt (wenn man wie angegeben verfährt, so entsteht beim letztmaligen Extrahiren mit Aether keine lästige Emulsion). Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer fast farblosen krystallinischen Masse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin bei niedriger Temperatur lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 32° darstellt.

Diese Methode liefert zwar ein chemisch reines Product, ist jedoch durch die Einführung der Nitrosogruppe und Eliminirung derselben mit einem Verluste von circa 50% verbunden, wie ein directer Versuch mit der reinen Base gezeigt hat. 2 gr der Base lieferten 2 gr Nitrosamin (statt 2,3 gr) und nach der Eliminirung der Nitrosogruppe wurde 1 gr der Base zurückgewonnen.

Die Analyse der Base hat folgende Resultate geliefert:

I. 0,2179 gr Substanz gaben 0,5857 gr $CO_2$ und 0,1290 gr $H_2O$.

II. 0,2289 gr Substanz gaben 0,6159 gr $CO_2$ und 0,1428 gr $H_2O$.

Berechnet für

$$C_6H_4 \begin{cases} CN \\ NH\,C_2H_5 \end{cases}$$

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C = 73,97 % | 73,30 % | 73,38 % |
| H = 6,85 % | 6,57 | 6,93 % |
| N = 19,18 % | — | — |
| 100,00 % | | |

Die Versuche, das Monoäthylorthoamidobenzonitril aus ortho-Amidobenzonitril und Bromäthyl darzustellen, haben ergeben, dass diese Materialien sogar bei zwölfstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° auf einander wenig einwirken.

Das Monoäthylorthoamidobenzonitril ist in Alkohol, Aether sehr leicht löslich, weniger in Ligroin und fast unlöslich im Wasser. Aus einem geeigneten Gemische aus Alkohol und Wasser krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es siedet unzersetzt bei 250°—260° und gibt mit Diazoverbindungen eine schwach rothe Färbung.

Seine Acetylverbindung ist flüssig. Sie entsteht durch schwaches Erwärmen von Essigsäureanhydrid mit der Base und Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Abdampfen mit Alkohol im Wasserbade. Die Acetylverbindung

$$C_6H_4 \begin{cases} NC_2H_5 \,.\, CO\,CH_3 \\ CN \end{cases}$$

siedet unter schwacher Zersetzung bei 268°—275°.

### D. H. Diäthylorthoamidobenzonitril

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 & (1) \\ CN & (2) \end{matrix}$$

wird durch Einwirkung von 2 Molekülen Jodäthyl auf ein Molekül ortho-Amidobenzonitril im geschlossenen Rohre bei 130° erhalten.

Um diese tertiäre Base aus dem Gemische der Basen zu isoliren wurde der Röhreninhalt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung behandelt, wobei die secundäre Base als Nitrosamin ausgefällt und durch Schütteln mit Aether entfernt wird. Die salzsaure Lösung, welche die unveränderte tertiäre Base enthält, wird mit Natronlauge gefällt und mit Aether extrahirt. Bei gewöhnlichem Drucke ist das Diäthylorthoamidobenzonitril nicht destillirbar. Im Vakuum destillirt es bei 95 mm Druck bei 165°—175°. Mit Diazoverbindungen gibt es keine Combinationen und mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung.

### E. Dimethylorthochloranilin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 & (1) \\ Cl & (2) \end{matrix}$$

Zur Darstellung des Dimethylorthochloranilins wurde das ortho-Nitranilin aus Ausgangsmaterial gewählt.

#### 1. Ortho-Chlornitrobenzol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 & (1) \\ Cl & (2) \end{matrix}$$

100 gr ortho-Nitranilin werden diazotirt und nach der Gattermann'schen [1]) Methode mit frisch gefälltem

[1]) B. 23, 1218.

Kupfer (dargestellt aus Kupfersulfatlösung und Zinkstaub) die Dizogruppe gegen Chlor ersetzt. Jeder Zusatz vom Kupfer zu der Diazolösung verursacht eine starke Stickstoffentwickelung und Erwärmen der Flüssigkeit, welche vorübergehend eine grüne Farbe annimmt. Das ölig ausgefallene ortho-Nitrochlorbenzol wird entweder mit Benzol extrahirt und destillirt oder besser direct mit Wasserdampf destillirt. Ausbeute an hellgelbem, fast ganz reinem Product 61 gr. Arbeitet man nach der Methode von Sandmeyer mit Kupferchlorür, so erzielt man eine etwas geringere Ausbeute. Die Gattermann'sche Methode hat auch den Vorzug, dass das nöthige Kupfer in einigen Minuten hergestellt werden kann.

### 2. Ortho-Chloranilin.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \end{matrix}$$

61 gr des reinen ortho-Nitrobenzols wurden mit überschüssigem Zinn und concentrirter Salzsäure reducirt.

Die Reduction geht äusserst heftig, wesshalb man die Nitroverbindung in kleinen Portionen eintragen muss. Man erhält eine klare salzsaure Lösung von ortho-Chloranilin, aus der beim Erkalten lange Prismen des Zinndoppelsalzes sich abscheiden. Man giesst die heisse salzsaure Lösung vom überschüssigen Zinn ab, versetzt mit viel Natronlauge, destillirt mit Wasserdampf die Base über, extrahirt mit Aether und fractionirt. Es übergeht constant bei 207° ein schwach gelb gefärbtes Oel. Ausbeute 40 gr.

### 3. Darstellung und Eigenschaften des Mono- und Dimethylorthochloranilins.

Dimethylorthochloranilin wurde durch Behandeln von 1 Molekül ortho-Chloranilin mit 2 Molekülen Jod-

methyl erhalten. Es siedet bei 206° und gibt mit salpetriger Säure entgegen der Angabe von Heidlberg[1]) kein Nitrosoderivat, welcher Umstand mit dem in der Einleitung besprochenen anomalen Verhalten der orthosubstituirten Dialkylaniline völlig im Einklang steht. Auch gibt diese tertiäre Base mit Diazoverbindungen keine Combinationen und besitzt einen um 8° niedrigeren Siedepunkt als die entsprechende secundäre des Monomethylorthochloranilin. Letztere secundäre Base wurde in ähnlicher Weise wie die entsprechende tertiäre dargestellt und vermittelst ihres Nitrosoamins gereinigt. Das so erhaltene Monomethylorthochloranilin siedet bei 214°. Es wurde wegen Mangel an Ausgangsproduct zu seiner Darstellung in grösseren Mengen nicht näher untersucht.

[1]) B. 20, 150, siehe auch Seite 16, Anmerkung.

## Schlussbemerkungen.

Die leitende Idee vorliegender Arbeit wurde bereits in der Einleitung auseinandergesetzt. Hier mögen nur kurz die Ergebnisse zusammengefasst werden:

1. Durch den Eintritt von irgend einer substituirenden Gruppe, wie zum Beispiel einer Methyl-, Nitro-, Hydroxyl-, Cyan- und Chlorgruppe, in die ortho-Stellung zur Amidogruppe im Monoalkylanilin verändert letzteres seinen chemischen Charakter wenig, indem es fast dieselbe Reactionsfähigkeit wie vorher zeigt.

2. Tritt dagegen irgend eine obengenannte Gruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe im Dialkylanilin ein, so wird der chemische Charakter des letzteren total verändert, indem es weder Nitrosoverbindungen noch Azofarbstoffe noch Di- und Triphenylmethanderivate gibt.

3. Dieser Anomalie im chemischen Verhalten entspricht eine physikalische Anomalie: die tertiären Basen besitzen einen niedrigeren Siedepunkt als die ihnen entsprechenden secundären Basen.

Karlsruhe, 9. März 1894.